

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B 2)

昭60-25917

⑬ Int. Cl. *

H 05 K 1/16
C 22 C 19/07
27/06
H 01 C 17/14

識別記号

庁内整理番号

6370-5F
7821-4K
6411-4K
7303-5E

⑭ 公告 昭和60年(1985) 6月20日

発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 プリント回路板

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭49-85269

⑰ 公 開 昭50-71513

⑱ 出 願 昭49(1974) 7月26日

⑲ 昭50(1975) 6月13日

優先権主張 ⑳ 1973年 7月27日 ㉑ 米国 (U S) ㉒ 383088

⑳ 発 明 者 リチャード ノーマン アメリカ合衆国カリフォルニア州ロサンジェルス, センテ
カストンゲイ イネラブルバード 3771

㉑ 出 願 人 ザ・マイカ・コーポレ アメリカ合衆国カリフォルニア州カルバーシテイ, エレン
イシヨン グストリート 4031

㉒ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

審 査 官 平 沢 伸 幸

㉓ 参 考 文 献 特開 昭49-89856 (J P, A) 特開 昭46-3375 (J P, A)
特公 昭57-3234 (J P, B 2) 実公 昭42-3717 (J P, Y 1)

1

2

㉔ 特許請求の範囲

- 1 絶縁支持体と、該支持体に付着される電気抵抗材料からなる少く共一層と、そして該抵抗材料にそれと近密に接触した状態で付着される高電導性材料の層とから成り、該電気抵抗材料層が、重量%で表わして、
- (1) 13~74%アンチモンを含むクロム-アンチモン、
- (2) 10~80%マンガンを含むクロム-マンガン、
- (3) 6~52%燐を含むクロム-燐、
- (4) 14~65%セレンを含むクロム-セレン、
- (5) 21~75%テルルを含むクロム-テルル、
- (6) 18~72%アンチモンを含むコバルト-アンチモン、
- (7) 2~36%碲素を含むコバルト-碲素、
- (8) 6~60%ゲルマニウムを含むコバルト-ゲルマニウム、
- (9) 18~71%インジウムを含むコバルト-インジウム、
- (10) 10~65%モリブデンを含むコバルト-モリブデン、
- (11) 6~52%燐を含むコバルト-燐、
- (12) 25~95%レニウムを含むコバルト-レニウム、
- (13) 16~94%ルテニウムを含むコバルト-ルテニウム、
- (14) 15~72%タングステンを含むコバルト-タングステン、
- (15) 9~70%バナジウムを含むコバルト-バナジウム、
- (16) 9~65%バナジウムを含む鉄-バナジウム、
- (17) 15~74%アンチモンを含むニッケル-アンチモン、
- (18) 2~36%碲素を含むニッケル-碲素、
- (19) 6~60%ゲルマニウムを含むニッケル-ゲルマニウム、
- (20) 18~71%インジウムを含むニッケル-インジウム、
- (21) 10~65%モリブデンを含むニッケル-モリブデン、
- (22) 75~95%レニウムを含むニッケル-レニウム、
- (23) 9~72%バナジウムを含むニッケル-バナジウム、及び、

(24) 9～40%モリブデンを含むパラジウムーモリブデンから成る群から選択される合金の電気めつき層であることを特徴とする成層基板の形態をなしたプリント回路板。

発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、成層プリント回路板に関するものであり、特に特定2元合金群から選択された電気めつき抵抗材料層を一体に含むプリント回路板に関する。詳しくは、本発明は、絶縁性の支持体、一つないしそれ以上の層の抵抗材料及び一層ないし二層の、高電導性材料からなる成層基板の形態をなしたプリント回路板と関係する。電導性素子だけでなく電気抵抗性の素子をも備えた印刷回路がこの回路板から作製しうる。回路板を所望のプリント回路製品に変える方法は、所要の電気的性質、即ち絶縁性帯域（支持体上方の層のすべてが除去されている）、抵抗性帯域（電導性層が除去されている）、及び電導性帯域（除去層なし）の所望の配列模様を残すよう所望されざる層を選択的に除去することから成る。

発明の背景

上述したような3種の層即ち、絶縁層、抵抗層及び電導層を具備する成層回路板は、所望の領域を選択的に露呈させることにより所望のプリント回路を容易に製造ならしめる点で有益である。しかし、従来用いられた抵抗層は、圧着法、蒸着法により形成されたものが多く、その電気的特性、支持体への耐剝離性等の点から必ずしも満足のいくものでなかった。

本発明者は満足すべき抵抗材料を求めて検討を重ねた結果、以下に示す特定の合金群から選択された電気めつき層が良好な抵抗値、支持体へ強固に付着した連続膜の形成能等の抵抗材料層として要求される諸性質の観点からきわめて優れていることを見出した。

発明の概要

本発明において使用される抵抗材料層は、重量%で表わして、

- (1) 13～74%アンチモンを含むクロムーアンチモン、
- (2) 10～80%マンガンを含むクロムーマンガン、
- (3) 6～52%燐を含むクロムー燐、

- (4) 14～65%セレンを含むクロムーセレン、
- (5) 21～75%テルルを含むクロムーテルル、
- (6) 18～72%アンチモンを含むコバルトーアンチモン、
- (7) 2～36%硼素を含むコバルトー硼素、
- (8) 6～60%ゲルマニウムを含むコバルトーゲルマニウム、
- (9) 18～71%インジウムを含むコバルトーインジウム、
- (10) 10～65%モリブデンを含むコバルトーモリブデン、
- (11) 6～52%燐を含むコバルトー燐、
- (12) 25～95%レニウムを含むコバルトーレニウム、
- (13) 16～94%ルテニウムを含むコバルトールテニウム、
- (14) 15～72%タングステンを含むコバルトータングステン、
- (15) 9～70%バナジウムを含むコバルトーバナジウム、
- (16) 9～65%バナジウムを含む鉄ーバナジウム、
- (17) 15～74%アンチモンを含むニッケルーアンチモン、
- (18) 2～36%硼素を含むニッケルー硼素、
- (19) 6～60%ゲルマニウムを含むニッケルーゲルマニウム、
- (20) 18～71%インジウムを含むニッケルーインジウム、
- (21) 10～65%モリブデンを含むニッケルーモリブデン、
- (22) 75～95%レニウムを含むニッケルーレニウム、
- (23) 9～72%バナジウムを含むニッケルーバナジウム、
- (24) 9～40%モリブデンを含むパラジウムーモリブデン、

から成る群から選択される合金の電気めつき層である。

本発明の抵抗材料は二元合金である、即ちこれらは固溶体、純金属、金属間化合物、及び（或いは）その混合物の形をなしているであろう2つの化学元素を含んでいる。これらの抵抗材料は、一

般に $100\mu\Omega\text{-cm}$ の最小バルク抵抗を持つており、物理的な完全性を失うことなく絶縁性支持体への結合に耐えうる密着性付着物を再現性をもつてもたやすく水溶液から電気めつきにより容易に形成できるものであり、非放射性であり、たとえあるとしても 400°C 以上の温度での結晶学的相変態と融点しか持つておらず、適正に付着されたなら $-65\sim+125^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 300\text{nm}$ 以下の抵抗の温度係数を持つものであり、 $2.89\times 10^{-23}\text{モル/cm}^2\text{/秒}$ 以下の α 相銅中への拡散係数を持つており、現在入手しうる抵抗体の代表的な電流対電圧特性を持つものであり、そして不働態化、陽極酸化、重ね被覆、或いは無機乃至有機層によるコーティングにより適当に保護される時通常の使用条件に耐えるに充分の化学的耐性を持つもの点で抵抗材料層として要求される諸性質を兼備する。

本発明の具体的説明

抵抗材料は浴から銅のような電導性箔上に付着される。幾つかの場合、抵抗性皮膜における性質の所望される変化は、工程におけるこの時点において空气中で或いは制御された雰囲気中で高温下で複層箔を加熱することによりもたらされよう。その後、複層箔は、抵抗体側を適当な硬化性有機樹脂調合剤を予備的に含浸せしめた繊維ガラス織物の一つないしそれ以上の層で成層される。この成層構造体中に高い熱伝導性材料の層を含めることがしばしば所望される。その目的は、成層体表面上に形成される抵抗体の電気的な発熱作用の緩和の為に熱伝達機構を与えることである。アルミニウム及び銅箔がこの目的の為に適当であることを見出した。熱電導層は、抵抗性上被体の反対側面に積層されてもよくまた予備含浸された補強体の数層中に含まれてもよい。成層方法は当業者に良く知られている。幾つかの場合、抵抗性皮膜の性質における変化は工程のこの点において昇温下で成層体を加熱することによりもたらされよう。これらの段階に続いて、そしてプリント回路製作に使用される時点において、銅表面はフォトレジスト層で被覆される。その後、このフォトレジスト層は抵抗体及び電導体組合せ模様の反転像を含む写真原板を通して露光される。フォトレジスト層に露光模様が発現されそして非露光部分は洗い除かれる。その後、発現した像模様を持つたパネルは、露出した銅が除かれるまで塩酸で酸性化し

た塩化第二鉄或いはアルカリ性エッチング剤のようなエッチング剤中でエッチングされる。その後、パネルは水中で洗われそして露出している抵抗性材料が除かれるまでその特定の合金に適したエッチング液中に浸漬される。別様には、抵抗性層は粉末状みがき粉のような物質を使用しての研磨により除去されよう。残存した露呈フォトレジスト部は剝され、そしてパネルは新しいフォトレジスト層で覆われる。この層は導体模様の反転像を含む写真原板を通して露光される。露光フォトレジスト層模様が発現されそして非露光部分は洗い落される。この発現像模様を持つパネルは露呈銅が除去されるまで適当なエッチング剤中でエッチングされる。その後、パネルは水中で洗われそして乾燥される。この時点で、電導性及び抵抗性模様が互いに適当な電気的接触をなして個々に画成される。

ここで述べた一般的方法及び以下に挙げる具体例に述べる方法は写真陰画原板及び陰画原板と協働して働くレジストの使用を意図するものである。プリント回路製造業者に良く知られている他の処理材料もまた適当なものであることを銘記されたい。例えば写真陽画原板も陽画原板用レジストと組合せて使用できる（例えばゼネラル アニリン アンド フィルム社によるPR-102）。網スクリーン技術もまたエッチング剤により侵食されない任意のレジストと組合せて使用されう。

以下の説明において組成範囲はすべて重量％で表わしてある。抵抗率は $\mu\Omega\text{-cm}$ 単位で与えられている。掲げた最初の値は最初の組成値における抵抗である。次に記載してある抵抗値は指定組成範囲内に到達しうる最大値であり、この抵抗値は組成限界値において起るとは限らない。TCRは、単位 $^\circ\text{C}$ 当りの ppm 単位で与えられておりそして $-65^\circ\text{C}\sim+125^\circ\text{C}$ の温度範囲にわたって生じる変化を反映する。適当なガラス繊維補強基板に結着された然るべき電着処理された合金皮膜に対しては、与えられるTCR値の範囲は合金の組成が記載される範囲内にあるなら観察される値の範囲を一般に包括している。しかし、幾つかの場合には、この呈示TCR値範囲外の値が非常に限定された組成範囲に対して観察されることがある。TCR値の限界値は最大組成値と最小組成値と一致しないことがしばしばある。

電導皮膜の広帯域にわたって付着される、再現性のある、一様な、細粒の薄い合金皮膜は、本発明の実際的使用に必須である。従来技術において使用できる様々な被覆浴のうちで、指定される全組成範囲にわたって上述した特性を具備した皮膜を生成するにはごくわずかの浴のみが適当であり、完全な抵抗体生産ラインを確立する為にはある要件が必要である。一つの合金組成を使用して得られる抵抗体の範囲はこれら実際的使用に対して充分ではない。好ましい浴は次の例に述べられている。

全組成範囲の合金を生成するのに必要な金属、錯体、塩及び添加剤濃度の範囲が呈示されている。金属及び錯体濃度間並びに金属、添加剤及び錯体濃度間の相互関係は、付着層に異なった合金組成を発現するために金属濃度が変わる時錯体、塩及び添加剤濃度に必要とされる変化についてのように、当業者には良く知られている。好ましい温度は浴のすべての成分を溶解状態にとどまらせるような呈示範囲の最低温度である。好ましい pH 値は指示範囲の平均値である。好ましい形態の電気エネルギーは、別様に但し書がなければ電圧及び電流制御直流である。好ましい電流密度は、所望される合金組成物に依存しそして与えられる他の情報の制約の下で当業者には明らかである。攪拌がすべての浴において使用される。不溶性のアノードが好ましいが、二元合金乃至そのいずれかの金属からなる可溶性のアノードも適当である。浴の操作に必要な添加剤が示されているが、電気めつきにおいて一般に使用されるような添加剤が幾つかの系に対して最適の結果を得るために有用であろう。

記載されているもの以外の或いはそれに加えて、浴中の金属の両者乃至片方に対してのくえん酸塩、酒石酸塩、蔞酸塩、マレイン酸塩、マロン酸塩、グリコレート、ピロリン酸塩、アンモニア、及び硼酸のような錯化剤が多くの場合適当でありそして当業者に明らかであろう。

次のような表示、即ち金属イオン（アニオン）が使用される場合、与えられる重量は金属のみに対するものでありそして示されるカチオン及びアニオンは金属を浴中に導入するための好ましい種である。与えられる重量が水和物を示す場合には、水和物が所定の化学式において明示される。

以下の例は本発明を例示する為だけに示されるのであつて何等限定を意図するものではない。

例 1

系 : クロム-アンチモン

組成 : 13~74%アンチモン

抵抗率 : 74~526 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR : +100~+500ppm/°C

めつき技術

(i) 三酸化クロム Cr_2O_3 100~300g/l
アンチモン酸カリウム K_3SbO_4 13~1300g/l

硫酸 H_2SO_4 0~500g/l

電流密度 5~50A/dm²

温度 20~90°C

pH 酸性

浴中のアンチモン含量を4%から90%まで変えることにより、付着物中のアモン含量は13%から74%まで変わる。

(ii) K_3SbO_4 を除いてそして Sb_2O_3 を16~1600g/l 加えたことを除いて(i)と同様である。浴中のアンチモン含量を4%から90%まで変えることにより、付着物中のアンチモン含量は13~74%の範囲で変えられる。

(iii) クロム（フルオ硼酸塩） $\text{Cr}^{+3}(\text{BF}_4)^-$ 2.6~78g/l

アンチモン（フルオ硼酸塩） $\text{Sb}^{+3}(\text{BF}_4)^-$ 6.1~183g/l

フルオ硼酸（遊離） HBF_4 150~650g/l

硼酸 H_3BO_3 0~50g/l

電流密度 1~25A/dm²

温度 20~80°C

pH 酸性

浴中のアンチモン含量を7.25%から98%まで変えることにより、付着物アンチモン含量は13%から74%まで変えられる。幾つかの場合、非晶質付着物を得るためには、添加剤が浴中で使用されねばならない。それらの正確な性質は、使用中の浴組成及び付着用基板に依存する。

例 2

系 : クロム-マンガン

組成 : 10~80%マンガン

抵抗率 : 36~194 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR : +150~+50ppm/°C

めつき技術

- (i) 三酸化クロム CrO_3 100~300g/l
 過マンガン酸カリウム KMnO_4 8~800g/l
 硫酸 H_2SO_4 0~500g/l
 電流密度 5~50A/dm²
 温度 20~90°C
 pH 酸性
 浴中のマンガン含量を1.75%から80%まで変えることにより、付着物中のマンガン含量は10%から80%まで変えられる。
- (ii) クロムアンモニウムスルフェート
 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 500~700g/l
 硫酸マンガン MnSO_4 5~100g/l
 硫酸マグネシウム MgSO_4 30~70g/l
 硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40~80g/l
 水酸化アンモニウム NH_4OH 40~80g/l
 電流密度 5~50A/dm²
 温度 20~90°C
 pH アルカリ性
 浴中のマンガン含量を2.5%から40%に変えることにより、付着物中のマンガン含量は10%から50%まで変えられる。

例 3

系 : クロム-燐
 組成 : 6-52%燐
 抵抗率 : 57~162 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : -75~+50ppm/°C

めつき技術

- (i) 三酸化クロム CrO_3 100~300g/l
 燐酸 H_3PO_3 4~400g/l
 硫酸 H_2SO_4 0~98g/l
 電流密度 5~50A/dm²
 温度 20~90°C
 pH 酸性
- (ii) H_3PO_3 を排除しそして H_3PO_4 を 5~500 (250) g/l 加えたことを除いて(i)と同じである。
- (i)及び(ii)における燐含量を1%から73%に変えることにより、付着物中の燐含量は6%から52%まで変えられる。

例 4

系 : クロム-セレン
 組成 : 14~65%セレン
 抵抗率 : 80~2300 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100~+800ppm/°C

めつき技術

- 三酸化クロム CrO_3 100~300g/l
 セレン酸 H_2SeO_4 7.25~725g/l
 硫酸 H_2SO_4 0~98g/l
 電流密度 5~50A/dm²
 温度 20~90°C
 pH 酸性
 浴中のセレン含量を2.5%から88%に変えることにより、付着物中のセレン含量は14%から65%まで変えられる。

例 5

系 : クロム-テルル
 組成 : 21~75%テルル
 抵抗率 : 92~420 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100~+500ppm/°C

めつき技術

- (i) 三酸化クロム CrO_3 100~300g/l
 三酸化テルル TeO_3 9~880g/l
 硫酸 H_2SO_4 0~500g/l
 電流密度 5~50A/dm²
 温度 20~90°C
 pH 酸性
 浴中のテルル含量を4%から95%に変えることにより、付着物中のテルル含量は21%から75%まで変えられる。

- (ii) TeO_3 を排除しそして H_6TeO_5 を 11~1100g/l 加えたことをいって(i)と同じ。
 浴中のテルル含量を4%から95%まで変えることにより、付着物中のテルル含量は21%から75%まで変えられる。

例 6

系 : コバルト-アンチモン
 組成 : 18~72%アンチモン
 抵抗率 : 65~2000 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100~+800ppm/°C

めつき技術

- (i) コバルト (フルオ硼酸塩) $\text{Co}^{+2}(\text{BF}_4^-)$ 3~90g/l
 アンチモン (フルオ硼酸塩) $\text{Sb}^{+3}(\text{BF}_4^-)$ 60~180g/l
 フルオ硼酸 HBF_4 150~650g/l
 硼酸 H_3BO_3 0~50g/l
 電流密度 1~25A/dm²
 温度 20~80°C

11

- 酸性
浴中のアンチモン含量を7%から99%まで変えることにより、付着物中のアンチモン含量は18%から72%まで変えられる。
- (ii) 酒石酸アンチモニルカリウム $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$ 5
50~1000g/l
コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$
6~60g/l
ロツシエル塩 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 30~300g/l
電流密度 1~25A/dm² 10
温度 20~80°C
pH (アンモニア添加による) 8~11
浴中のアンチモン含量を23%から98%に変えることにより、付着物中のアンチモン含量は18%から72%に変えられる。幾つかの場合、非結晶性付着物を得る為には、浴中に添加剤が使用されねばならない。それらの正確な性質は使用される浴組成と付着用基板に依存する。
- 例 7
系 : コバルト-硼素
組成 : 2~36% 硼素
抵抗率 : 36~108 $\mu\Omega\text{-cm}$
TCR : -75~+50ppm/°C
- めつき技術
(i) 水素化硼素ナトリウム NaBH_4 4~40g/l 25
コバルト (塩化物) $\text{Co}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 5~15g/l
水酸化アンモニウム NH_4OH 150~225g/l
電流密度 1~15A/dm²
温度 20~60°C
pH 11~12.5 30
浴中の硼素含量を7%から70%まで変えることにより、付着物中の硼素含量は2%から36%まで変えられる。
- (ii) ジメチルアミンボラン $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$
5~100g/l 35
マロン酸ナトリウム $\text{CH}_2 (\text{COONa})_2$
40~130g/l
コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$
11~38g/l
電流密度 1~20A/dm² 40
温度 20~80°C
pH (アンモニア添加による) 5~5.6
浴中の硼素含量を3%から68%まで変えることにより、付着物中の硼素含量%から36%まで

12

変えられる。(i)及び(ii)において、コバルト及び錯化剤は硼素含有化合物が浴に付加される前に充分に混合さるべきである。

例 8

- 系 : コバルト-ゲルマニウム
組成 : 6~60%ゲルマニウム
抵抗率 : 34~321 $\mu\Omega\text{-cm}$
TCR : +100~-50ppm/°C
- めつき技術
ゲルマニウム (酸化物) GeO_2 0.15~15.0g/l
コバルト (塩化物) $\text{Co}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 0.1~10.0g/l
塩化アンモニウム NH_4Cl 25~30g/l
蔞酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 30~40g/l
ピロ亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 1~5g/l
電流密度 2~10A/dm²
温度 20~50°C
pH アルカリ性
浴中のゲルマニウム含量を5%から90%まで変えることにより、付着物中のゲルマニウム含量は60%から60%まで変えられる。

例 9

- 系 : コバルト-インジウム
組成 : 18~71%インジウム
抵抗率 : 65~335 $\mu\Omega\text{-cm}$
TCR : +100~-50ppm/°C
- めつき技術
(i) インジウム (硫酸塩) $\text{In}^{+3} (\text{SO}_4^{-2})$
15~30g/l
コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$
11~30g/l
電流密度 2~12A/dm²
温度 20~70°C
pH 1~3
浴中のコバルト及びインジウム濃度並びに電流密度を変えることにより、付着のインジウムは60%から70%まで変えられる。
- (ii) インジウム (硫酸塩) $\text{In}^{+3} (\text{SO}_4^{-2})$
0.3~8g/l
コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$
30~100g/l
スルファミン酸 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 50g/l
電流密度 2~10A/dm²
温度 20~70°C
pH 1~3

13

浴中のインジウムの重量が0.3g/lから100g/lまで増加される際、物中のインジウムは18%から71%まで増大する。

例 10

系 : コバルト-モリブデン

組成 : 10~65%モリブデン

抵抗率 : 57~292 $\mu\Omega\text{-cm}$ TCR : +300~+100 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$

めつき技術

(i) モリブデン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

5~17g/l

コバルト (炭酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{CO}_3^{-2})$ 10g/l炭酸カリウム K_2CO_3 650g/l電流密度 5~20A/dm²温度 25~100 $^\circ\text{C}$

pH 10.5~11.5

浴中のモリブデン含量を30%から85%まで変えることにより、付着物中のモリブデン含量は15%から35%まで変えられる。

(ii) モリブデン酸ナトリウム $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20

30~40g/l

コバルト (炭酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{CO}_3^{-2})$

2~5g/l

重曹 NaHCO_3 75~85g/lピロリン酸ナトリウム $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 60~80g/l 25硫酸ヒドラジン $2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 1~3g/l電流密度 5~20A/dm²温度 20~75 $^\circ\text{C}$

pH 7.5~9

硫酸ヒドラジンはこの浴において代表的に使用される不活性アノードにおけるされざる反応を防止する。浴中のモリブデン含量を70%から90%までに変えることにより、付着物中のモリブデン含量は45%から55%まで変えられる。

(iii) モリブデン酸ナトリウム $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 35

3~50g/l

コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$

6~50g/l

くえん酸ナトリウム $(\text{NaOOC})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

30~300g/l 40

電流密度 1~20A/dm²温度 25~70 $^\circ\text{C}$

pH (アンモニア或いは硫酸の添加による)

3~5或いは9~12

14

この浴は酸性或いはアルカリ性のpH値において使用されうる。中間範囲においては電流効率は所望されざる程に低い。付着物中のモリブデン含量は、浴中のモリブデン含量を3%から77%まで変えることにより10%から65%まで変えられる。(iii)の浴に関して、幾つかの場合、モリブデン酸ナトリウムとくえん酸ナトリウムを浴に添加する前にそれらを溶解状態で組合せることが有益である。これらの成分は、平衡状態が確立されるまでそして生じた錯体がめつき浴に添加されるまで反応せしめられる。

例 11

系 : コバルト-燐

組成 : 6~52%燐

抵抗率 : 45~138 $\mu\Omega\text{-cm}$ TCR : -75~+50 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$

めつき技術

(i) コバルト (炭酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{CO}_3^{-2})$

5~100g/l

亜リン酸 H_3PO_4 2~160g/l電流密度 4~40A/dm²温度 65~95 $^\circ\text{C}$

pH 0.5~1

浴中の燐含量を1%から54%まで変えることにより、付着物中の燐含量は6%から52%まで変えられる。

(ii) コバルト (塩化物) $\text{Co}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 20~100g/l燐酸 H_3PO_4 10~100g/l亜リン酸 H_3PO_3 2~100g/lコバルト (炭酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{CO}_3^{-2})$

5~15g/l

電流密度 4~40g/l

温度 65~95 $^\circ\text{C}$

pH 0.5~1

浴中の利用しうる燐含量 (亜リン酸として浴中に存在) を変えることにより、付着物中の燐含量は6~52%まで変えられよう。(i)及び(ii)の浴に関して、これらの浴からの付着物の品質及び電気特性は電気めつきにおいて使用される直流と併せて交流を賦果することにより改善される。AC:DCの比率は2/1から5/1まで変えられよう。

例 12

系 : コバルト-レニウム

(8)

特公 昭 60-25917

15

組 成: 25~95%レニウム

抵抗率: 135~438 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR: +300~+100ppm/°C

めつき技術

過レニウム酸カリウム KReO_4 1~150g/l 5コバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$ 2~25g/lくえん酸 $\text{HOC}_2\text{H}_4 (\text{COOH})_2$ 20~200g/l電流密度 2~12A/dm²

温 度 25~90°C

pH (アンモニア或いは硫酸の添加による) 10

3~8

浴中のレニウム含量を3%から80%まで変える
 により、付着物中のレニウム含量は25%から95%
 %まで変えられる。

例 13

15

系 : コバルト-ルテニウム

組 成: 16~94%ルテニウム

抵抗率: 245~680 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR: +100~-50ppm/°C

めつき技術

20

ルテニウム (塩化物) $\text{Ru}^{+3} (\text{Cl}^-)$

0.1~50g/l

コバルト (塩化物) $\text{Co}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 2~50g/l塩化アンモニウム NH_4Cl 50~120g/l塩化カリウム KCl 3~5g/l 25過酸化水素 H_2O_2 1~2g/l電流密度 4~10A/dm²

温 度 20~50°C

pH (HClの添加による) 1~3

浴中のルテニウム含量を0.5%から96%まで変
 えることにより、付着物中のルテニウム含量は16
 %から94%まで変えられる。

例 14

系 : コバルト-タングステン

組 成: 15~72%タングステン 35

抵抗率: 37~236 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR: +300~+100ppm/°C

めつき技術

(i) タングステン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

10~100g/l 40

コバルト (硫酸塩或いは塩化物)

 $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2} \text{ 或いは } \text{Cl}^-)$ 0.85~40g/lくえん酸 $\text{HOC}_2\text{H}_4 (\text{COOH})_2$ 20~200g/l塩化アンモニウム NH_4Cl 0~50g/l

16

硫酸ヒドラジニウム $2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

0~10g/l

電流密度 2~20A/dm²

温 度 50~90°C

pH (アンモニア添加による) 6.4~9.8

浴中のタングステン含量を12%から98%まで
 変えることにより、付着物中のタングステン含
 量は15%から72%まで変えられる。

(ii) タングステン酸ナトリウム

 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15~40g/lコバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$

2~5g/l

硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 60~330g/l水酸化アンモニウム NH_4OH 35~75g/l水酸化ナトリウム NaOH 8~12g/l電流密度 1~40A/dm²

温 度 20~75°C

pH 9~11.5

浴中のタングステン含量を57%から92%まで
 変えることにより、付着物中のタングステン含
 量は20%から57%まで変えられる。電着におい
 た使用される直流に交流を重ねることにより
 付着物の品質及び電気的性質を改善することが
 可能である。AC対DCの比率は2/1から10/
 1まで変えられよう。

例 15

系 : コバルト-バナジウム

組 成: 9~70%バナジウム

抵抗率: 48~148 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR: -75~+50ppm/°C

めつき技術

(i) オキシ硫酸バナジウム三水塩

 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 7~85g/lコバルト (硫酸塩) $\text{Co}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$

7~15 g/l

硼 酸 H_3BO_3 25~30g/l電流密度 1~10A/dm²

温 度 18~80°C

pH 1~6

浴中のバナジウム含量を10%から74%まで変
 えることにより、付着物中のバナジウム含量は
 9%から70%まで変えられる。

(ii) メタバナジウム酸カリウム NaVO_3

5~50g/l

17

コバルト (塩化物) $\text{Co}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 10-20g/l
くえん酸ナトリウム $\text{HOC}_3\text{H}_4 (\text{COONa})_3$

50~100g/l

次亜磷酸ナトリウム NaH_2PO_2 20~40g/l磷酸ナトリウム二水塩 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

20~100g/l

電流密度 1~15A/dm²

温度 20~80°C

pH アルカリ性

浴中のバナジウム含量を9%から67%まで変えることにより、付着物中のバナジウム含量は9%から70%まで変えられる。

例 16

系 : 鉄-バナジウム

組成 : 9~65%バナジウム

抵抗率 : 40~217 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR : -75~+50ppm/°C

めつき技術

(i) バナジウム (塩化物) $\text{V}^{+3} (\text{Cl}^-)$

5~40g/l 20

鉄 (塩化物) $\text{Fe}^{+3} (\text{Cl}^-)$ 15~25g/l塩酸或いは硫酸 HCl , H_2SO_4 0.1g/l電流密度 1~15A/dm²

温度 20~80°C

pH 1.0~1.5 25

浴中のバナジウム含量を17%から70%まで変えることにより、付着物中のバナジウム含量は9%から65%まで変えられる。

(ii) メタバナジウム酸ナトリウム NaVO_3

5~20g/l 30

鉄 (弗化物) $\text{Fe}^{+3} (\text{F}^-)$ 6.6g/l鉄 (塩化物) $\text{Fe}^{+3} (\text{Cl}^-)$ 0.21g/l酢酸ナトリウム NaOOCCH_3 10g/l過磷酸ナトリウム NaH_2PO_2 10g/l磷酸カリウム一水塩 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50g/l 35電流密度 1~15A/dm²

温度 75~90°C

pH 4~6

浴中のバナジウム含量を27%から54%まで変えることにより付着物中のバナジウム含量は20%から50%まで変えられる。

例 17

系 : ニッケル-アンチモン

組成 : 15~74%アンチモン

18

抵抗率 : 50~1800 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR : +100~+800ppm/°C

めつき技術

(i) ニッケル (弗化硼素酸塩) $\text{Ni}^{+2} (\text{BF}_4^-)$

2.95~88.5g/l

アンチモン (弗化硼素酸塩) $\text{Sb}^{+3} (\text{BF}_4^-)$

6.1~183g/l

弗化硼酸 (遊離) HBF_4 150~650g/l硼酸 H_3BO_3 0~50g/l電流密度 1~25A/dm²

温度 20~80°C

pH 酸性

浴中のアンチモン含量を6.5%から98.5%まで変えることにより、付着物中のアンチモン含量は15%から74%まで変えられる。

15

(ii) 酒石酸アンチモンルカリウム $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7$

50~1000g/l

ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2} (\text{SO}_4^{+2})$

6~60g/l

ロツシエル塩 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 30~300g/l

電流密度 1~25g/l

温度 20~80°C

pH (アンモニア添加による) 8~11

浴中のアンチモン含量を23%から98%まで変えることにより、付着物中のアンチモン含量は15%から74%まで変えられる。(i)及び(ii)における浴に関して、幾つかの場合、非晶質付着物を得る為に添加剤が浴中で使用されねばならない。それらの正確な性質は使用される浴組成と付着物用基板に依存する。

例 18

系 : ニッケル-硼素

組成 : 2~36%硼素

抵抗率 : 34~100 $\mu\Omega\text{-cm}$

TCR : -75~+50ppm/°C

めつき技術

(i) 水素化硼素ナトリウム NaBH_4 4~40g/lニッケル (塩化物) $\text{Ni}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 5~15g/l水酸化アンモニウム NH_4OH 150~225g/l電流密度 1~15A/dm²

温度 20~60°C

pH 11~12.5

浴中の硼素含量を7%から70%まで変えることにより、硼素含量は2%から36%まで変えら

19

れる。

- (ii) ジメチルアミンボラン $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$
 5 ~ 100g / l
 マロン酸ナトリウム $\text{CH}_2(\text{COONa})_2$
 40 ~ 130g / l 5
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2}(\text{SO}_4^{-2})$
 11 ~ 38g / l
 電流密度 1 ~ 20A / dm²
 温度 20 ~ 80°C
 pH (アンモニア添加による) 5 ~ 6.5 10
 浴中の硼素含量を3%から68%まで変えることにより、付着物中の硼素含量は2%から36%まで変えられる。
 (i)及び(ii)の浴に関して、ニッケル化合物及び錯化剤は硼素含有化合物が浴に添加される前に 15 完全に混合されるべきである。

例 19

系 : ニッケル-ゲルマニウム
 組成 : 6 ~ 60%ゲルマニウム
 抵抗率 : 31 ~ 278 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100 ~ -50 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$

めつき技術

ゲルマニウム (酸化物) GeO_2
 0.15 ~ 15.0g / l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2}(\text{SO}_4^{-2})$ 25
 0.1 ~ 9.0g / l
 硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 25 ~ 30g / l
 しゅう酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
 30 ~ 40g / l
 アンモニア水 NH_4OH 38 ~ 46g / l 30
 電流密度 2 ~ 10A / dm²
 温度 20 ~ 50°C
 pH アルカリ性
 浴中のゲルマニウム含量を5%から80%まで変えることにより、付着物中のゲルマニウム含量は 35 6%から60%まで変えられる。

例 20

系 : ニッケル-インジウム
 組成 : 18 ~ 71%インジウム
 抵抗率 : 61 ~ 308 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100 ~ 50 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$

めつき技術

- (i) インジウム (硫酸塩) $\text{In}^{+3}(\text{SO}_4^{-2})$
 0.8 ~ 7.0g / l

20

- ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2}(\text{SO}_4^{-2})$ 100g / l
 スルファミン酸 $(\text{HSO}_3 \cdot \text{NH}_2)$ 50g / l
 電流密度 2 ~ 10A / dm²
 温度 20 ~ 70°C
 pH 酸性
 浴中のインジウムの重量が0.8g / l から 7.9g / l まで増加されるにつれ、付着物中のインジウム含量は18%から60%まで増加する。
 (ii) インジウム (硫酸塩) $\text{In}^{+3}(\text{SO}_4^{-2})$
 0.3 ~ 8.0g / l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2}(\text{SO}_4^{-2})$ 30g / l
 硼酸 H_3BO_3 30g / l
 電流密度 2 ~ 12A / dm²
 温度 20 ~ 70°C
 pH 1 ~ 3
 浴中のインジウム含量及び電流密度を変えることにより、付着物中のインジウム含量は18%から71%まで変えられる。

- (iii) インジウム (硫酸塩) $\text{In}^{+3}(\text{SO}_4^{-2})$
 15 ~ 30g / l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2}(\text{SO}_4^{-2})$
 11 ~ 27g / l
 電流密度 2 ~ 12A / dm²
 温度 20 ~ 70°C
 pH 1 ~ 3
 浴中のインジウム及びニッケルの重量を変えることによりそして電流密度を変えることにより、付着物中のインジウム含量は60%から70%まで変えられる。

例 21

系 : ニッケル-モリブデン
 組成 : 10 ~ 65%モリブデン
 抵抗率 : 50 ~ 206 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +300 ~ +100 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$

めつき技術

- (i) モリブデン酸ナトリウム
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24 ~ 120g / l
 ニッケル (塩化物) $\text{Ni}^{+2}(\text{Cl}^-)$
 2.5 ~ 3.5g / l
 ピロリン酸ナトリウム $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 25 ~ 215g / l
 重曹 NaHCO_3 70 ~ 100g / l
 硫酸ヒドラジン $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 0 ~ 4g / l
 電流密度 2 ~ 25A / dm²
 温度 25 ~ 70°C

21

22

pH 8~10
 浴中のモリブデン含量を70%から95%まで変えることにより、付着物中のモリブデン含量は10%から45%まで変えられる。

- (ii) モリブデン酸ナトリウム 5
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5~75g/l
 ニッケル (塩化物) $\text{Ni}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 5~30g/l
 クエン酸ナトリウム $\text{HOC}_2\text{H}_4 (\text{COONa})_3$ 30~130g/l
 塩化カリウム KCl 0~75g/l 10
 電流密度 2~22A/dm²
 温度 25~70°C
 pH (塩酸或いはアンモニアの添加による) 3~6 或いは 8~11.5

この浴は酸性或いはアルカリ性pH値において 15
 使用される。中間値において、電流効率は所望されざる程に低い。付着物中のモリブデン含量は、浴中のモリブデン含量を6%から85%まで変えることにより10%から65%まで変えられる。幾つかの場合、モリブデン酸ナトリウム及 20
 びクエン酸ナトリウムを浴に加える前にそれらを溶解状態で組合せることが有益である。これらの成分は、平衡が確立されるまで反応せしめられそして生じた錯体はめつき浴に添加される

例 22

系 : ニッケル-レニウム
 組成 : 75~95%レニウム
 抵抗率 : 229~106 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +100~+300ppm/°C

めつき技術

過レニウム酸カリウム KReO_4 5~250g/l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$ 10~50g/l
 ニッケル (塩化物) $\text{Ni}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 0~12g/l
 硼酸 H_3BO_3 0~30g/l
 クエン酸 $\text{HOC}_2\text{H}_4 (\text{COOH})_3$ 20~200g/l 35
 電流密度 2~15A/dm²
 温度 25~90°C
 2~8

浴中のレニウム含量を6%から98%まで変えることにより、付着物中のレニウム含量は75% 40
 から95%まで変えられる。

例 23

系 : ニッケル-バナジウム
 組成 : 9~72%バナジウム

抵抗率 : 41~122 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : -75~+50ppm/°C

めつき技術

- (i) バナジルスルフェート三水化物 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 7~85g/l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$ 7~15g/l
 硼酸 H_3BO_3 25~30g/l
 電流密度 1~10A/dm²
 温度 18~80°C
 pH 1~6
 浴中のバナジウム含量を10%から74%まで変えることにより、付着物中のバナジウム含量は9%から70%まで変えられる。

- (ii) メタバナジウム酸ナトリウム NaVO_3 5~20g/l
 ニッケル (硫酸塩) $\text{Ni}^{+2} (\text{SO}_4^{-2})$ 6.7g/l
 酢酸ナトリウム NaOOCCH_3 10g/l
 次亜磷酸ナトリウム NaH_2FO_2 10g/l
 しゅう酸カリウム $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 50g/l
 電流密度 1~15A/dm²
 温度 75~90°C
 pH 4~6
 浴のバナジウム含量を24%から55%まで変えることにより、付着物のバナジウム含量は9%から70%まで変えられる。

例 24

系 : パラジウム-モリブデン
 組成 : 9~40%モリブデン
 抵抗率 : 78~228 $\mu\Omega\text{-cm}$
 TCR : +300~+100ppm/°C

めつき技術

- (i) モリブデン酸ナトリウム
 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24~120g/l
 パラジウム (塩化物) $\text{Pd}^{+2} (\text{Cl}^-)$ 4~7g/l
 ピロ磷酸ナトリウム $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 25~215g/l
 重曹 NaHCO_3 70~100g/l
 硫酸ヒドラジン $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 0~4g/l
 電流密度 2~25A/dm²
 温度 25~75°C
 pH 8~10

浴中のモリブデン含量を58%から92%まで変えることにより、付着物中のモリブデン含量は

23

9%から40%まで変えられる。

(ii) モリブデン酸ナトリウム

 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5~13g/lパラジウム (塩化物) $\text{Pd}^{+2} (\text{Cl}^-)$

20~100g/l

塩化アンモニウム NH_4Cl 4~45g/lアンモニア NH_3 60~200g/l電流密度 2~15A/dm²

温度 25~45°C

pH 8~11.5

浴中のモリブデン含量を2%から20%まで変えることにより、付着物中のモリブデン含量は9%から30%まで変化される。

(iii) モリブデン酸ナトリウム

 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5~57g/lパラジウム (塩化物) $\text{Pd} (\text{Cl})$ 10~60g/lくえん酸ナトリウム $\text{HOC}_3\text{H}_4 (\text{COONa})_2$

30~130g/l

塩化カリウム KCl 0~75g/l電流密度 2~22A/dm²

温度 25~70°C

pH 3~6 或いは 8~11.5

浴中のモリブデン含量を3%から70%まで変えることにより、付着物中のモリブデン含量は

24

9%から40%まで変えられる。

高電導層材料は好ましくは、銅箔、錫含入銅箔、アルミ箔、亜鉛箔或いは銀箔のような予備成形された金属箔から成る。任意の都合のよい箔厚さが使用でき、例えば0.002 (0.051mm) である。

絶縁性支持体は当業者に知られた材料のうちいずれでもよい。例えば、支持体は有機ジアミン及びジカルボキシル酸ないしテトラカルボキシル酸に基くものようなポリイミドでありうる。有機ポリフェノールのポリグリシジルエーテルに基くエポキシ樹脂もまた好ましい。これらの樹脂質支持体は繊維ガラス織物のようなよく知られた補強材の任意のものを含むことができる。支持体はまた、フェノール樹脂含浸紙、メラミン樹脂含浸紙、ポリイミド樹脂含浸ガラス繊維織物或いはポリエステル樹脂含有チョップガラス補強材を含むものである。成層構造体中に高熱伝導性の層を含めることがしばしば所望される。層は抵抗体被覆層と対向する側に成層されてもよいしまた幾つかの予備含浸補強層内に含まれてもよい。熱伝導層の目的は、成層体表面に形成された抵抗体の電気的な加熱作用の緩和の為に熱伝達機構を提供することである。